

Emulsion polymerisation of water-insoluble monomers

Patent Number : **DE1247659**

• **Abstract :**

DE1247659 B Monomers which are less than 1 part by wt. soluble in a mixture of 80 parts by wt. methanol and 25 parts by wt. methanol at 25 deg.C. are polymerised or copolymerised in aqueous emulsion with the addition of 5-50% by wt. based on the water present, of a water-miscible organic solvent in which the monomer is soluble to an extent of more than 1% by wt. at 25 deg.C.
Stable emulsions of polymers of relatively small particle size, e.g. 600-900 angstroms diameter and relatively high molecular wt. are obtd. in easy way from monomers that are substantially insoluble in water.

• **Publication data :**

Patent Family : DE1247659 B 0 DW1968-00 *

Priority n° : 1961DE-C025778 19611219

Covered countries : 1

Publications count : 1

• **Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (CHFP) CHEM FAB PFERSEE GMBH

• **Accession codes :**

Accession N° : 1968-89489P [00]

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: A04-F01 A07-B A10-B03

Derwent Classes : A00

• **Update codes :**

Basic update code : 1968-00

Others :

API Access. Nbr

API 6709699

THIS PAGE BLANK (USPTO)



AUSLEGESCHRIFT

1247 659

Int. Cl.:

C 08 f

Deutsche Kl.:

39 c - 25/01

Nummer: 1 247 659

AktENZEICHEN: C 25778 IV d/39 c

Anmeldetag: 19. Dezember 1961

Auslegungstag: 17. August 1967

1

Es ist allgemein bekannt, die Emulsionspolymerisation von polymerisierbaren Monomeren in Form von Öl-in-Wasser-Emulsionen mit Hilfe von Emulgatoren und in Gegenwart von freien Radikale erzeugenden Katalysatoren durchzuführen. Obwohl viele Monomere leicht in Emulsion polymerisieren, können andere Monomere, insbesondere solche mit höherem Molekulargewicht und dementsprechend niedrigerer Wasserlöslichkeit, nach dieser Methode nur sehr schwierig und in geringen Ausbeuten polymerisiert werden. Es wurden daher für die wenig wasserlöslichen Monomeren eine Reihe von speziellen Verfahren entwickelt, z. B. die Verwendung von besonderen Emulgatoren oder der Einsatz von hohen Emulgatorkonzentrationen zur Erhaltung der Stabilität des Latex. Im Journal of Polymer Science, 7 (1951), S. 207, wird berichtet, daß sich ein befriedigender Latex von Vinylpalmitat herstellen läßt, wenn das Monomere unter Verwendung bestimmter Seifen mit einem hochtourigen Rührwerk vor der Polymerisation voremulgiert wird und die Polymerisation unter sorgfältigem Rühren durchgeführt wird. Die so hergestellten Latices enthalten Teilchen mit einem Durchmesser von 10 000 bis 20 000 Å. Bei anderen Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Dispersionen von Polymeren werden Masse-, Lösung- oder Suspensionspolymerisate in großen Mengen Lösungsmitteln gelöst, die Lösung wird in Wasser unter Verwendung von verhältnismäßig hohen Mengen eines Emulgators mit hochtourigem Rührwerk emulgiert und das Lösungsmittel entfernt.

Eine Anzahl von Schwierigkeiten führt zur Verminderung der Brauchbarkeit dieser speziellen Verfahren, da schwierige und kostspielige Verfahrensschritte durchzuführen sind. Die hergestellten Latices enthalten so viel Emulgator, daß die daraus hergestellten Filme gegen Wasser empfindlich sind. Ferner besitzen diese Latices größere Teilchen, was dazu führt, daß sie schon bei der Lagerung während kürzerer Zeit instabil werden, insbesondere aber bei Verdünnung, Temperatur- und pH-Änderungen. Auch sind diese Latices wegen der sehr großen Teilchendurchmesser oft für Überzüge unbrauchbar, da dem gebildeten Film der Glanz fehlt oder in den durch Trocknen solcher Latices geformten Filmen Poren vorhanden sind. Im Hinblick auf diese Schwierigkeiten sind diese speziellen Verfahren bei einer Anzahl von Monomeren mit geringer Wasserlöslichkeit nur wenig erfolgreich. Mit ähnlichen Monomeren, die praktisch wasserunlöslich sind, sind diese Verfahren jedoch im allgemeinen unbrauchbar, und

Verfahren zur Herstellung von stabilen Polymerisatemulsionen

Anmelder:

Chemische Fabrik Pfersee G. m. b. H., Augsburg, Färberstr. 4

Als Erfinder benannt:

Patsy O. Sherman, South Minneapolis, Minn.; Samuel Smith, Saint Paul, Minn. (V. St. A.)

2

solche Monomeren wurden bis jetzt entweder in Masse oder in Lösungsmitteln polymerisiert, wobei die bekannten Nachteile vorhanden sind.

Aus der USA.-Patentschrift 2 135 443 ist die Polymerisation von niedrigmolekularen Vinylmonomeren, insbesondere Methylmethacrylat, in Mischungen aus Wasser und wasserlöslichen Lösungsmitteln bekannt. Es handelt sich hier jedoch um eine ausgesprochene Fällungspolymerisation, d. h., die Monomeren sind im Lösungsmittelgemisch löslich, und das Polymerisat ist darin unlöslich und fällt aus. Man erhält daher nach diesem Verfahren keine stabilen Polymerisatemulsionen.

In der USA.-Patentschrift 2 604 466 ist die Polymerisation von Diolefinen bzw. Copolymerisation derselben mit polymerisierbaren Monomeren, besonders Styrol, in einer Mischung aus Wasser und Dioxan beschrieben. Die hier verwendeten Monomeren sind jedoch auch in reinem Wasser genügend löslich, um bei rein wäßriger Emulsionspolymerisation gute Latices zu ergeben, und der Zusatz des Dioxans erfolgt nur, um synthetische Polymere herzustellen, die nach dem Härten eine hohe Reißfestigkeit und niedrige Hysterese aufweisen. Darüber hinaus sind die Anteile von Dioxan teilweise so groß, daß es auch hier zu einer Fällung des Polymerisats und damit nicht zur Bildung eines stabilen Latex kommt.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung stabiler Polymerisatemulsionen durch Polymerisation von höheren Acryl- oder Methacrylsäurealkylestern, Alkylvinyläthern, Vinylestern von Alkylcarbonsäuren mit jeweils mindestens 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, der gegebenenfalls perfluoriert sein kann; höheren 1,1-Dihydropерfluoralkylacrylaten oder -methacrylaten mit jeweils mindestens 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest; höheren ω -(N-Alkyl-, N-Per-

fluoralkylsulfonyl)-amidoalkylacrylaten oder -methacrylaten oder dem N-Perfluorooctansulfonsäureamid des N-Äthylaminoessigsäurevinylesters, die jeweils in einer Mischung von 80 Gewichtsteilen Methanol und 25 Gewichtsteilen Wasser bei 25° C zu weniger als einem Gewichtsteil löslich sind, gegebenenfalls in Mischung miteinander oder zusammen mit anderen durch freie Radikale polymerisierbaren ungesättigten Verbindungen, in wäßriger Emulsion in Gegenwart von oberflächenaktiven Substanzen mittels wasserlöslicher, freie Radikale erzeugender Katalysatoren und/oder UV-Licht und/oder ionisierender Strahlen gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß unter Zusatz von 5 bis 50 Gewichtsprozent, bezogen auf die anwesende Wassermenge, eines inerten organischen, mit Wasser mischbaren Lösungsmittels polymerisiert wird, in dem das eingesetzte Monomere bei 25° C zu mehr als 1 Gewichtsprozent löslich ist.

Wird nach dem Verfahren der Erfindung gearbeitet, so erhält man überraschenderweise stabile Polymerisatemulsionen, wobei die einzelnen Teilchen kleinere Durchmesser, z. B. 600 bis 900 Å, aufweisen und die Molekulargewichte wesentlich höher liegen, wie durch die innere Viskosität der Produkte gezeigt wird, als bei entsprechenden Vergleichsversuchen oder Versuchen nach dem Stand der Technik. Durch Zusatz der geeigneten organischen Lösungsmittel ist es also möglich, die genannten speziellen Monomeren, die auf Grund ihrer geringen bzw. praktisch vollkommenen Wasserunlöslichkeit nach den bekannten Verfahren nur sehr schwierig oder gar nicht in Emulsion polymerisiert werden können, der Emulsionspolymerisation zu unterwerfen. Die so erhaltenen Latices sind den entsprechenden Latices, die aus niedermolekularen und entsprechend leichter wasserlöslichen Monomeren hergestellt sind, vollkommen gleichwertig. Es gelingt also, durch das erfindungsgemäße Verfahren nicht nur stabile Latices mit üblichem Gehalt an Emulgatoren mit gleicher geringer Teilchengröße des Polymerisates zu erhalten, sondern diese Latices zeigen auch einen hohen Prozentsatz der Umwandlung des Monomeren im Latex, da während der Polymerisation nur sehr geringe oder praktisch überhaupt keine Ausfällungen entstehen. Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch für die Mischpolymerisation mit anderen Monomeren verwendet werden.

Die vorteilhaften Ergebnisse, die durch das erfindungsgemäße Verfahren erzielt werden, sind insbesondere unvorhersehbar für den Einsatz Fluorkohlenstoff enthaltender Monomere, von denen nicht erwartet werden konnte, daß sie in irgendeiner Weise vergleichbar mit den entsprechenden Kohlenwasserstoffanalogen reagieren würden.

Eine brauchbare Methode zur Bestimmung, ob das spezielle Monomere genügend wasserunlöslich ist, um in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Emulsionspolymerisation vorteilhaft angewendet werden zu können, ist folgende:

1. Eine Lösung von 1 g des Monomeren in 80 g wasserfreiem Methanol wird hergestellt und
2. dazu wird langsam Wasser zugerührt, bis die Lösung durch Erscheinen der Trübung oder einer Phasenabsonderung den Endpunkt anzeigt.

Wenn das Monomere nicht vollkommen in Methanol gelöst werden kann oder wenn die Trübung

oder Phasenabtrennung auftritt, bevor 25 ml Wasser zugegeben worden sind, kann das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhaft zur Polymerisation angewendet werden. Jedoch muß das Monomere in dem bei der erfindungsgemäßen Emulsionspolymerisation verwendeten Lösungsmittel zu mehr als 1 Gewichtsprozent löslich sein, d. h., wenn das Monomere z. B. in Methanol nicht die erforderliche Löslichkeit besitzt, so muß ein anderes geeignetes Lösungsmittel ausgewählt werden.

Monomere, die den obigen Bedingungen entsprechen, sind Lauryl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- und Octadecylacrylate, die entsprechenden Methacrylate und Vinyläther; höhere Vinylester, wie Laurylsäurevinylester, Myristinsäurevinylester, Palmitinsäurevinylester und Stearinsäurevinylester; höhere 1,1-Dihydroperfluoralkylacrylate und -methacrylate, wie 1,1-Dihydro-perfluorooctylmethacrylat und 1,1-Dihydro-perfluorodecylacrylat; höhere ω -(N-Alkyl, N-Perfluoralkylsulfonyl)-amidoalkylacrylate und -methacrylate oder N-Perfluorooctansulfonsäureamid des N-Äthylaminoessigsäurevinylesters.

Zur Herstellung von Copolymeren können Mischungen dieser oben aufgeführten wenig bzw. nicht wasserlöslichen Monomeren unter sich oder Mischungen dieser Monomeren mit anderen niedermolekularen und besser wasserlöslichen Monomeren, die der Polymerisation durch freie Radikale zugänglich sind, verwendet werden. Als solche besser wasserlöslichen Monomeren können z. B. niedermolekulare Acryl- und Methacrylsäurederivate, niedermolekulare Vinyl- und Allylderivate wie auch mehrfach ungesättigte Verbindungen, wie Butadien oder Isopren, eingesetzt werden.

Das inerte Lösungsmittel, das beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendet wird und in dem das eingesetzte Monomere bei 25° C zu mehr als 1 Gewichtsprozent löslich ist, muß mit Wasser mischbar sein und darf mit den Monomeren nicht reagieren. Beispiele für solche Lösungsmittel sind niedrige Alkohole, wie Methanol, Äthanol, wasserlösliche Glykole, wie Äthylenglykol, Propylenglykol, wasserlösliche Ketone, wie Aceton und Methyläthylketon, cyclische Äther, wie Dioxan, Tetrahydrofuran, cyclische Amine, wie Pyridin. Obwohl es notwendig ist, empirisch zu bestimmen, welches spezielle Lösungsmittel mit einem bestimmten Monomersystem die optimalen Resultate ergibt, so zeigt jedes Lösungsmittel von der oben beschriebenen Art ein gegenüber dem bekannten Verfahren überraschendes und verbessertes Ergebnis.

Als Katalysatoren zur Erzeugung freier Radikale können alle bei der Emulsionspolymerisation üblichen wasserlöslichen Substanzen an Stelle des in den Beispielen genannten Kaliumpersulfats verwendet werden. So können z. B. Ammoniumpersulfat, Natriumperborat, Natriumperbenzoat oder Wasserstoffperoxyd eingesetzt werden. Die Menge des Katalysators ist dieselbe wie bei den bekannten Emulsionspolymerisationen und beträgt insbesondere 0,1 bis 2%, bezogen auf das Monomere. An Stelle der genannten wasserlöslichen Katalysatoren kann die Polymerisation aber auch durch UV-Licht oder durch ionisierende Strahlen herbeigeführt werden. Ferner können, wenn erwünscht, Beschleuniger, wie Natriumbisulfit, Ferrocyanide, Ferrosalze und Amine, zugegeben werden. Andere bekannte Variationsmöglichkeiten können in Verbindung mit dem

Verfahren der Erfindung angewendet werden, soweit die erfindungsgemäße Anwesenheit des spezifischen organischen Lösungsmittels diese bekannten Mittel nicht beeinträchtigt.

Als Emulgatoren können die bekannten anion- 5 aktiven, kationaktiven oder nichtionogenen Verbindungen, wie Natriumstearat, Kaliumoleat, Natriumlaurylsulfat, Dodecylaminhydrochlorid, Cetyltrimethylammoniumchlorid; Polyglykoläther von Fettalkoholen oder substituierten Phenolen oder ent- 10 sprechende Polyglykolester von Carbonsäuren, verwendet werden. Bei der Emulsionspolymerisation von Monomeren, die einen Perfluoralkylrest enthalten, empfiehlt es sich, Emulgatoren zu verwenden, die sich gleichfalls von Perfluoralkylverbindungen 15 ableiten.

Beim Verfahren der Erfindung wird das inerte, mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel dem wäßrigen Medium in einer Menge von 5 bis 50 Gewichtsprozent, bezogen auf das anwesende Wasser, 20 zugegeben. Unterhalb einer Konzentration von 5 Gewichtsprozent des Lösungsmittels ist der erwünschte Effekt sehr gering, während bei Konzentrationen über 50 Gewichtsprozent die Bildung eines unerwünschten Koagulates während der Emulsionspoly- 25 merisation in stärkerem Maße eintritt und dadurch die Ausbeute an Polymerlatex, bezogen auf das Monomere, verringert wird. Die besten Ergebnisse werden beim erfindungsgemäßen Verfahren in jedem Fall erhalten, wenn das verwendete Lösungsmittel in einer Konzentration von 10 bis 40%, bezogen auf 30 die Menge des Wassers, vorhanden ist, und dieser Bereich wird daher bevorzugt verwendet.

Sobald das Emulsionspolymerisationsverfahren 35 durchgeführt ist und sich der Latex gebildet hat, ist die Anwesenheit des organischen Lösungsmittels nicht mehr erforderlich, so daß dieses Lösungsmittel durch Dampf- oder Vakuumdestillation oder durch andere bekannte Verfahren entfernt und durch Wasser ersetzt werden kann, ohne daß dadurch die 40 Eigenschaften der Emulsion ungünstig beeinflusst würden. Diese Entfernung des Lösungsmittels kann z. B. erfolgen, wenn der Geruch oder die Entflammbarkeit des Lösungsmittels bei einer bestimmten An-

wendung, für welche der Latex vorgesehen ist, störend wirkt oder die Anwendung nicht zuläßt.

Die Durchführung der einzelnen Beispiele wie auch die Mengen der verwendeten einzelnen Stoffe 5 sind im folgenden dargelegt, soweit nicht in den Beispielen andere Angaben vorhanden sind.

Ein übliches Reaktionsgefäß wird mit den einzelnen Stoffen beschickt, in flüssiger Luft eingefroren, auf einen Druck von weniger als 0,01 mm Queck- 10 silbersäule evakuiert, aufgetaut, erneut eingefroren, wieder evakuiert und abschließend verschlossen. Das Gefäß wird dann bei 50°C in einem Wasserbad 16 Stunden lang geschüttelt. Die Stoffe werden, wenn nicht anders angegeben, in einer Menge von 100 Ge- 15 wichtsteilen des Monomeren, 5 Gewichtsteilen des Emulgators, 0,5 Gewichtsteilen Kaliumpersulfat und 180 Gewichtsteilen der homogenen, wäßrig-organischen Phase zugegeben. In einer Reihe von Bei- 20 spielen sind die relativen Molekulargewichte der Polymeren durch Messung der inneren Viskosität angegeben.

1 g Vinylstearat wird in 80 g absolutem Methanol 25 gelöst und tropfenweise Wasser zugesetzt. Nach Zugabe von 8 ml Wasser entsteht eine Trübung, die auch nach sorgfältigem Durchrühren der Lösung bleibt. Vinylstearat ist für das erfindungsgemäße Verfahren brauchbar. Als organische, wasserlösliche 30 Lösungsmittel, in denen das Monomere bei Raumtemperatur zu mehr als 1 Gewichtsprozent löslich ist und die erfindungsgemäß der homogenen Phase zu- gesetzt werden, sind Methanol und Aceton geeignet.

Beispiele Tabelle I

Die Tabelle I zeigt die erhaltenen Resultate, wenn 35 man Vinylstearat der Emulsionspolymerisation unter verschiedenen Bedingungen unterwirft, wobei die homogene Phase verschiedene Mengen von verschiedenen organischen Lösungsmitteln, die im Bereich des Erfindungsgedankens liegen, enthält und als 40 Emulgator Natriumstearat bzw. Dodecylaminhydrochlorid benutzt wird. Zum Vergleich wurde ein Latex unter alleiniger Verwendung von Wasser als homogene Phase hergestellt, dessen Eigenschaften gleichfalls in der Tabelle I angegeben sind.

Tabelle I

Monomeres	Emulgator	Homogene Phase in Gewichtsteilen	Umwandlung in Latex (%)	Durchschnitt- liche Teilchengröße (Å)	Bemerkungen
Vinylstearat ²⁾	Natriumstearat	180 Wasser	47	30 000	koaguliert beim Stehen zum großen Teil sofort
Vinylstearat ¹⁾	Natriumstearat	135 Wasser 45 Methanol	77	900	stabiler, flüssiger Latex
Vinylstearat ¹⁾	Natriumstearat	126 Wasser 54 Aceton	96	600	viskoser, stabiler Latex
Vinylstearat ¹⁾	Natriumstearat (3 Gewichtsteile)	126 Wasser 54 Aceton	82	1 000	stabiler, flüssiger Latex
Vinylstearat ¹⁾	Dodecylamin- Hydrochlorid	144 Wasser 36 Aceton	80	1 000	desgl.

¹⁾ Erfindungsgemäße Versuche.

²⁾ Stand der Technik.

Beispiele Tabelle II

Wird Laurylmethacrylat, wie im vorigen Beispiel angegeben, geprüft, so tritt eine bleibende Trübung bei Zugabe von 20 ml Wasser auf. Demnach ist auch dieses Monomere zur Emulsionspolymerisation nach dem erfindungsgemäßen Verfahren unter Zusatz eines organischen, wasserlöslichen Lösungsmittels, z. B. Aceton, geeignet, in dem das Monomere zu über 10 Gewichtsprozent löslich ist, wobei man höhere Ausbeuten und eine bessere Latexqualität erzielt. Die Ergebnisse sind in Tabelle II enthalten.

In gleicher Weise sind in Tabelle II die Ergebnisse

der Polymerisation von Octadecylmethacrylat angegeben. Dieses Monomere braucht bei dem oben angegebenen Titrationstest nur die Zugabe von 7 ml Wasser bei Zimmertemperatur bis zum Auftreten der Trübung. Die vorteilhafte Emulsionspolymerisation von Octadecylmethacrylat (welches nach den üblichen Methoden der Emulsionspolymerisation praktisch nicht polymerisiert werden kann) nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird unter Verwendung von vier verschiedenen Emulgatoren und Aceton als organisches Lösungsmittel gezeigt (Löslichkeit des Monomeren im Aceton bei Raumtemperatur über 10 Gewichtsprozent).

Tabelle II

Monomeres	Emulgator	Homogene Phase in Gewichtsteilen	Umwandlung in Latex (%)	Durchschnittliche Teilchengröße (Å)	Bemerkung	Innere Viskosität
Laurylmethacrylat ¹⁾	Natriumlaurylsulfat ²⁾	180 Wasser	52	1730	große Menge Koagulat	0,93
Laurylmethacrylat ¹⁾	Natriumlaurylsulfat ²⁾	144 Wasser 36 Aceton	92	1110	sehr geringe Menge Koagulat	1,31
Octadecylmethacrylat ¹⁾	Natriumlaurylsulfat	144 Wasser 36 Aceton	87	800	schwach viskoser Latex	0,48
Octadecylmethacrylat ¹⁾	Dodecylamin-Hydrochlorid	144 Wasser 36 Aceton	95	1000	stabiler, flüssiger Latex	0,61
Octadecylmethacrylat ²⁾	Natriumstearat	108 Wasser 72 Aceton	59	‘)	beträchtliche Mengen Koagulat	0,39
Octadecylmethacrylat ²⁾	Natriumstearat	90 Wasser 90 Aceton	60	‘)	desgl.	0,25
Octadecylmethacrylat ¹⁾	Kaliumsalz der N-Äthyl-(perfluoroctansulfon-amido)-essigsäure	128 Wasser 52 Aceton	78	‘)	geringe Mengen Koagulat	0,46
Octadecylmethacrylat ²⁾	Kaliumsalz der N-Äthyl-(perfluoroctansulfon-amido)-essigsäure	90 Wasser 90 Aceton	0	—	vollkommen koagulierte	—

¹⁾ Erfindungsgemäße Versuche.

²⁾ Vergleichsversuche.

³⁾ Es wurden nur 4 Gewichtsteile Emulgator verwendet.

⁴⁾ Diese Werte wurden nicht bestimmt.

Beispiele Tabelle III

In diesem Beispiel wird einmal in einem Vergleich zwischen einem erfindungsgemäß zu verwendenden höheren Homologen und einem erfindungsgemäß nicht zu verwendenden niedrigen Homologen gezeigt, wo die Grenze für die Monomeren in diesem Verfahren liegt, und zum anderen wird durch die Bestimmung der inneren Viskosität nachgewiesen, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren höhere Molekulargewichte erhalten werden.

Die durchschnittliche Teilchengröße in jedem der hergestellten Latices war geringer als 900 Å.

Lösungen von jeweils 1 g von 1,1-Dihydroperfluorhexylmethacrylat bzw. von 1,1-Dihydroperfluoroctylmethacrylat in 80 g absolutem Methanol erlaubten

die Zugabe von 40 bzw. 20 ml Wasser bei Zimmertemperatur bis Trübung bzw. Phasenabscheidung eintritt. Es zeigt sich also, daß bei der Emulsionspolymerisation des niedrigeren Homologen keine Verbesserung der Qualität oder des Prozentsatzes der Umwandlung durch Zusatz eines entsprechenden organischen Lösungsmittels zu der wäßrigen Phase bei der Emulsionspolymerisation zu erwarten ist, daß sich jedoch solche Verbesserungen für das höhere Homologe erwarten lassen. Daß diese Angabe mit der Praxis übereinstimmt, ergibt sich aus Tabelle III. Dabei wurde unter Zusatz von Methanol bzw. Aceton gearbeitet, in dem beide Monomere zu über 1 % löslich bzw. mit dem sie unbegrenzt mischbar sind.

Tabelle III

Monomeres	Emulgator	Homogene Phase in Gewichtsteilen	Umwandlung in Latex (%)	Prozentsatz Koagulat (%)	Innere Viskosität		Bemerkungen
					des emulgierten Polymerisates	des Koagulates	
1,1-Dihydroperfluorhexylmethacrylat ¹⁾	Dodecylamin-Hydrochlorid	180 Wasser	99	—	1,10	—	klarer, flüssiger Latex
1,1-Dihydroperfluorhexylmethacrylat ²⁾	Dodecylamin-Hydrochlorid	135 Wasser 45 Methanol	100	—	0,92	—	desgl.
1,1-Dihydroperfluor-octylmethacrylat ²⁾	Dodecylamin-Hydrochlorid	180 Wasser	40	30	0,21	0,77	desgl.
1,1-Dihydroperfluor-octylmethacrylat ¹⁾	Dodecylamin-Hydrochlorid	135 Wasser 45 Methanol	100	—	0,70	—	desgl.
1,1-Dihydroperfluor-octylmethacrylat ²⁾	Kaliumsalz einer hochfluorierten Carbonsäure	180 Wasser	18	80	0,49	0,96	desgl.
1,1-Dihydroperfluor-octylmethacrylat ¹⁾	Kaliumsalz einer hochfluorierten Carbonsäure	126 Wasser 54 Aceton	100	—	1,24	—	desgl.

¹⁾ Erfindungsgemäße Versuche.²⁾ Vergleichsversuche.

Beispiele Tabelle IV

Die in der Tabelle IV angegebenen Zahlenwerte zeigen den Effekt von steigenden Mengen des organischen Lösungsmittels, bezogen auf die wäßrige Phase (bis zu einem optimalen Wert) bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Emulsionspolymerisation von Octadecylacrylat, das in Methanol zu etwa 1 % löslich und daher geeignet ist, mit einem eine Kohlenwasserstoffkette oder eine Fluorcarbonkette enthaltenden Emulgator.

Es zeigt sich dabei, daß durch den Zusatz des Lösungsmittels, z. B. Aceton, in dem das Monomere zu über 10 % bei Raumtemperatur löslich ist, sowohl der prozentuale Umsatz von Monomeren in Latex als auch das Molekulargewicht des Polymerisates im Latex (gezeigt durch die innere Viskosität) steigen sowie die Teilchengröße des Latex und die Stabilität verbessert werden.

35

Tabelle IV

Monomeres	Emulgator	Homogene Phase in Gewichtsteilen	Umwandlung in Latex (%)	Innere Viskosität des emulgierten Polymerisates	Durchschnittliche Teilchengröße (Å)	Bemerkungen
Octadecylacrylat ²⁾	Natriumstearat	180 Wasser	49	0,32	10 000	instabiler, praktisch sofort koagulierender Latex
Octadecylacrylat ¹⁾	Natriumstearat	171 Wasser 9 Aceton	54	0,29	10 000	desgl.
Octadecylacrylat ¹⁾	Natriumstearat	162 Wasser 18 Aceton	65	0,28	800	viskoser, stabiler Latex
Octadecylacrylat ¹⁾	Natriumstearat	153 Wasser 27 Aceton	89	0,34	600	desgl.
Octadecylacrylat ¹⁾	Natriumstearat	135 Wasser 45 Aceton	96	0,61	600	desgl.
Octadecylacrylat ¹⁾	Natriumstearat	126 Wasser 54 Aceton	100	0,62	600	desgl.
Octadecylacrylat ²⁾	Kaliumsalz der (N-Äthylperfluor-octansulfon-amido)-essigsäure	180 Wasser	—	—	—	vollkommene Koagulation
Octadecylacrylat ¹⁾	Kaliumsalz der (N-Äthylperfluor-octansulfon-amido)-essigsäure	153 Wasser 27 Aceton	62	0,32	1 000	stabiler, flüssiger Latex
Octadecylacrylat ¹⁾	Kaliumsalz der (N-Äthylperfluor-octansulfon-amido)-essigsäure	126 Wasser 54 Aceton	97	0,48	1 000	desgl.

¹⁾ Erfindungsgemäße Versuche.²⁾ Vergleichsversuche.

Beispiele Tabelle V

In der Tabelle V sind die vergleichbaren Resultate (sowohl bezüglich der Qualität als auch des prozentualen Umsatzes von Monomerem zu Latexpoly-

merisat) bei der Emulsionspolymerisation von verschiedenen Monomeren mit einem Perfluorkohlenstoffrest in Wasser und wässrigen Lösungen von organischen Lösungsmitteln aufgezeigt.

Tabelle V

Monomeres	Emulgator	Homogene Phase in Gewichtsteilen	Umwandlung in Latex (%)	Durchschnittliche Teilchengröße (Å)	Bemerkungen
1,1-Dihydroperfluorhexylacrylat ²⁾	Dodecylamin-Hydrochlorid	180 Wasser	97	900	klarer, stabiler Latex
1,1-Dihydroperfluorhexylacrylat ²⁾	Dodecylamin-Hydrochlorid	144 Wasser 36 Aceton	100	900	desgl.
1,1-Dihydroperfluordecylacrylat ²⁾	Kaliumsalz einer hochfluorierten Carbon-säure	180 Wasser	—	—	vollkommene Koagulation
1,1-Dihydroperfluordecylacrylat ¹⁾	Kaliumsalz einer hochfluorierten Carbon-säure	135 Wasser 45 Methanol	88	900	klarer, stabiler Latex
β -(N-Äthyl, N-perfluor-octansulfonyl)-aminoäthylacrylat ²⁾	Kaliumsalz der (N-Äthyl, N-perfluor-octansulfon-amido)-essigsäure	180 Wasser	—	—	vollkommene Koagulation.
β -(N-Äthyl, N-perfluor-octansulfonyl)-aminoäthylacrylat ¹⁾	Kaliumsalz der (N-Äthyl, N-perfluor-octansulfon-amido)-essigsäure	126 Wasser 54 Aceton	100	900	trüber, stabiler Latex
β -(N-Äthyl, N-perfluor-octansulfonyl)-aminoäthylacrylat ²⁾	Kaliumsalz einer hochfluorierten Carbon-säure	180 Wasser	24	5 000	trüber Latex, nahezu vollkommen koaguliert
β -(N-Äthyl, N-perfluor-octansulfonyl)-aminoäthylacrylat ²⁾	Kaliumsalz einer hochfluorierten Carbon-säure (10 Gewichtsteile)	180 Wasser	100	200 000	trüber, viskoser, instabiler Latex, koaguliert sehr rasch
β -(N-Äthyl, N-perfluor-octansulfonyl)-aminoäthylacrylat ²⁾	Kaliumsalz einer hochfluorierten Carbon-säure	108 Wasser 72 Methanol	81	—	trüber, stabiler Latex
β -(N-Äthyl, N-perfluor-octansulfonyl)-aminoäthylacrylat ¹⁾	Kaliumsalz einer hochfluorierten Carbon-säure	126 Wasser 54 Aceton	93	900	desgl.
β -(N-Propyl, N-perfluor-octansulfonyl)-aminoäthylacrylat ¹⁾	Kaliumsalz der Perfluor-octansulfonamido-essigsäure	126 Wasser 54 Äthanol	91	1 000	schwach trüber, stabiler Latex

¹⁾ Erfindungsgemäße Versuche.

²⁾ Vergleichsversuche.

Beispiel VI

Emulsionspolymerisation von Vinylchlorid und -stearat

Vinylchlorid ist genügend wasserlöslich, um die Emulsionshomopolymerisation leicht in Wasser allein durchführen zu können, während Vinylstearat so wasserunlöslich ist, daß seine Emulsionshomopolymerisation nach den bisher bekannten Methoden äußerst schwierig ist.

In den beiden Vergleichsversuchen wurden jeweils in eine Druckflasche gegeben: 50 Gewichtsteile Vinylchlorid, 50 Gewichtsteile Vinylstearat, Wasser bzw. Wasser und Aceton, wie in der Tabelle unten

angegeben, 4 Gewichtsteile Natriumstearat und 0,5 Gewichtsteile Kaliumpersulfat. Abschließend wurde noch überschüssiges Vinylchlorid zugegeben, und dieser Überschuß wurde zum Verdampfen gebracht, um so die Schüttelflasche vor dem Verschließen luftfrei zu machen. Die verschlossenen Flaschen werden in einem auf 50° C gehaltenen Bad so lange geschüttelt, bis eine etwa 30%ige Umwandlung in das Polymere erhalten war. Das Polymere wird dann abgetrennt, mit Wasser gewaschen und mit kochendem Methanol in einem Soxlethapparat extrahiert, um das gesamte, nicht umgesetzte Vinylstearat zu entfernen. Der Chlorgehalt wurde aus dem trockenen Polymeren bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Versuch	Homogene Phase in Gewichtsteilen	% Chlor im Polymerisat	Gewichtsverhältnis von Vinylchlorid zu Vinylstearat im Polymerisat	Aussehen
1	180 Wasser	49	86 : 14	vollkommen koaguliert stabiler, flüssiger Latex
2	126 Wasser 54 Aceton	36,5	64 : 36	

Dieses Beispiel zeigt die hervorragenden Ergebnisse, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bei der Copolymerisation von mindestens einem langkettigen, praktisch wasserunlöslichen Vinylester einer Alkylcarbonsäure zur Herstellung von wesentlich verbesserten Latices und zur Erhöhung des Verhältnisses des langkettigen Monomeren zu dem niedrigeren, besser wasserlöslichen Co-Monomeren erhalten werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Copolymerisationsemulsionen aus genügend wasserlöslichen Vinylmonomeren und den praktisch wasserunlöslichen speziellen Vinylmonomeren sind hervorragend zur Bildung von reißfesten, zusammenhängenden Filmen durch einfaches Trocknen der Emulsionen bei Zimmertemperatur geeignet, da diese Polymeren durch die eingebauten langkettigen Monomeren in sich selbst dauerhaft weich gemacht sind.

Eine zweckmäßige Verfahrensweise unter Verwendung der neuen Erkenntnisse der Erfindung, die für die Herstellung von großen Mengen von geeigneten Latices verwendbar ist, wird in dem folgenden Beispiel gezeigt.

Beispiel VII

Ein heizbarer, emaillierter 300-l-Kessel, der mit einem Rührer versehen ist, wird mit folgenden Substanzen beschickt:

- 52 kg destilliertem Wasser,
- 2,3 kg eines Kaliumsalzes von N-Äthyl-(perfluoroctansulfonamido)-essigsäure,
- 45,4 kg N-Propyl-, N-Perfluoroctansulfonyl-β-amidoäthylacrylat,
- 25 kg Aceton und
- 0,23 kg Kaliumpersulfat.

Das Wasser wird zuerst in den Kessel gegeben und zum Kochen gebracht, um gelöste Luft zu entfernen. Danach wird der Emulgator in dem heißen Wasser durch Rühren unter Stickstoff gelöst. Das Aceton und das Monomere werden gesondert gemischt und der wäßrigen Lösung zugegeben. Die Temperatur wird dann auf 50° C eingestellt und das Kaliumpersulfat zugegeben. Der Kessel wird verschlossen, mit Stickstoff auf etwa 1 atü aufgedrückt und unter Rühren etwa 2 Stunden bei 50° C gehalten, nach welcher Zeit die Polymerisation praktisch vollständig vor sich gegangen ist. Bei dieser Temperatur wird dann noch weitere 2 Stunden gerührt. Es wird eine praktisch vollständige Umwandlung in das Polymere erreicht, wobei etwa 90% des Polymeren in Form eines stabilen Latex erhalten werden. Der durchschnittliche Teilchendurchmesser des Latex, gemessen durch Lichtstreuung, lag in der Größenordnung von etwa 1000 Å. Das Polymerisat des Latex hat eine spezifische Viskosität von 0,41.

Der Ausdruck »innere Viskosität«, wie er hier verwendet wird, bezeichnet die Zahl, die erhalten wird, wenn der natürliche Logarithmus der relativen Viskosität durch die Konzentration des Polymeren in Gramm je 100 ml des Lösungsmittels, in dem die Viskosität bestimmt wird, dividiert wird. Die relative Viskosität ist das Verhältnis der Viskosität der Lösung zur Viskosität des Lösungsmittels. In den Fällen der erfindungsgemäß hergestellten fluorfreien Polymeren wurde die innere Viskosität unter Verwendung einer 0,15%igen Lösung in einer Mischung Benzol-Isopropanol (im Gewichtsverhältnis 4:1) bestimmt, im Fall von erfindungsgemäß hergestellten fluorhaltigen Polymeren wurde die Viskosität unter Verwendung einer 0,15%igen Lösung in einer Mischung von Perfluorbuttersäuremethylester-Aceton (im Gewichtsverhältnis 2:1) bestimmt. Alle Bestimmungen wurden bei 25° C durchgeführt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von stabilen Polymerisationsemulsionen durch Polymerisation von höheren Acryl- oder Methacrylsäurealkylestern, Alkylvinyläthern, Vinylestern von Alkylcarbonsäuren mit jeweils mindestens 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, der gegebenenfalls perfluoriert sein kann, höheren 1,1-Dihydroperfluoralkylacrylaten oder -methacrylaten mit jeweils mindestens 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, höheren ω-(N-Alkyl, N-Perfluoralkylsulfonyl)-amidoalkylacrylaten oder -methacrylaten oder dem N-Perfluoroctansulfonsäureamid des N-Äthylaminoessigsäurevinylesters, die jeweils in einer Mischung von 80 Gewichtsteilen Methanol und 25 Gewichtsteilen Wasser bei 25° C zu weniger als 1 Gewichtsteil löslich sind, gegebenenfalls in Mischung miteinander oder zusammen mit anderen, durch freie Radikale polymerisierbaren ungesättigten Verbindungen, in wäßriger Emulsion in Gegenwart von oberflächenaktiven Substanzen mittels wasserlöslicher, freie Radikale erzeugender Katalysatoren und/oder UV-Licht und/oder ionisierender Strahlen, dadurch gekennzeichnet, daß unter Zusatz von 5 bis 50 Gewichtsprozent, bezogen auf die anwesende Wassermenge, eines inerten organischen, mit Wasser mischbaren Lösungsmittels polymerisiert wird, in dem das eingesetzte Monomere bei 25° C zu mehr als 1 Gewichtsprozent löslich ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als inerte organische, mit Wasser mischbare Lösungsmittel niedrige aliphatische Alkohole und/oder Ketone verwendet werden.

In Betracht gezogene Druckschriften:

USA.-Patentschriften Nr. 2 135 443, 2 604 466;
Journal of Polymer Science, Bd. VII, Nr. 2/3,
S. 211.

THIS PAGE BLANK (USPTO)